Lane Medical Library

Untersuchungen

über

gechlorte Diketo-R-pentene.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Carl von der Linde
Crefeld.

Marburg.
Universitäts-Buchdruckerei (R. Friedrich).
1895.

Untersuchungen

über

gechlorte Diketo-R-pentene.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Carl von der Linde
Crefeld.

Marburg.
Universitäts-Buchdruckerei (R. Friedrich).
1895.

Als Dissertation angenommen am 31. Januar 1895.

Seinen theuren Eltern

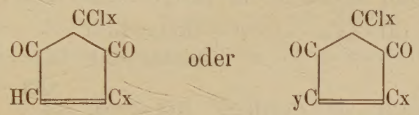
in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Die Ketochloride des Resorcins und Orcins lassen sich wie *Zincke* und seine Schüler gezeigt haben, auf verschiedene Weise in gechlorte Diketo-R-pentene von der allgemeinen Formel:



(x = H oder Cl, y = CH_3)

überführen.

Durch Einwirkung von Wasser oder von unterchloriger Säure gehen die Ketochloride obiger Phenole in δ-Ketonsäuren über, dargestellt sind bisher folgende:

Aus Pentachlorresorcin { $CCl_2H—CO—CCl=CH—CCl_2—COOH$ I. / $CCl_3—CO—CCl=CH—CCl_2—COOH$ II.

Aus Hexachlorresorcin { $CCl_2H—CO—CCl=CCl—CCl_2—COOH$ III. / $CCl_3—CO—CCl=CCl—CCl_2—COOH$ IV.

Aus Pentachlororcin { $CHCl_2—CO—CCl=C(CH_3)—CCl_2—COOH$ V. / $CCl_3—CO—CCl=C(CH_3)—CCl_2—COOH$ VI.

Aus Heptachlorresorcin { $CCl_3—CO—CCl_2—CHCl—CCl_2—COOH$ VII.

Von diesen Säuren giebt VII, wie *Zincke* und *Rabinowitsch*[1]) gefunden, schon beim Kochen mit Wasser ein Diketochlorid der

1) Berichte XXIV 912.

Pentenreihe. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$CCl_3—CO—CCl_2—CHCl—CCl_3—COOH + H_2O =$$
$$CO_2 + 4HCl + CCl_2 < \begin{matrix} CO—CCl \\ \| \\ CO—CCl \end{matrix}$$

Bei den andern Säuren mit Ausnahme der Säure III, bei welcher die Reaktion ganz anders verläuft, genügt das Kochen mit Wasser nicht zur Spaltung, doch lassen sich dieselben durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure oder auch etwas umständlicher durch Behandeln mit kohlensaurem Natron in die entsprechenden R-pentenketone überführen. Das kohlensaure Natron bewirkt wahrscheinlich die Bildung von δ-α-Diketosäuren, und diese gehen beim Erhitzen für sich unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Salzsäure in Ringpentene über [1])

$$CCl_3—CO—CCl=CH—CCl_2—COOH + H_2O = 2HCl$$
$$+ CCl_3—CO—CCl=CH—CO—COOH$$

$$CCl_3—CO—CCl=CH—CO—COOH = HCl + CO_2 + \begin{matrix} CCl—CO \\ \| \\ CH—CO \end{matrix} > CCl_2$$

Die Reaktion bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure verläuft ebenfalls nach der oben angeführten Gleichung. Auch hier muss die intermediäre Bildung von δ-α-Diketonsäuren angenommen werden, denn dass die δ-Ketonsäuren zunächst Kohlendioxyd abgeben und die entstehenden Ketone unter Austritt von drei Molekülen Salzsäure in die ringförmigen Diketone übergehen, ist ganz unwahrscheinlich. Im allgemeinen verdient die Methode mit conc. Schwefelsäure den Vorzug. Auf die angegebene Weise sind die folgenden fünf Diketo-R-pentene erhalten worden:

$$\begin{matrix} CCl—CO \\ \| \\ CH—CO \end{matrix} > CHCl \qquad \begin{matrix} CCl—CO \\ \| \\ CH—CO \end{matrix} > CCl_2 \qquad \begin{matrix} CCl—CO \\ \| \\ CCl—CO \end{matrix} > CCl_2$$

$$\begin{matrix} CCl—CO \\ \| \\ CH_3C—CO \end{matrix} > CHCl \qquad \begin{matrix} CCl—CO \\ \| \\ CH_3C—CO \end{matrix} > CCl_2$$

1) Berichte XXVI 513.

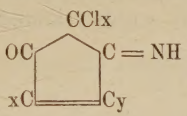
Das Verhalten dieser Diketo-R-pentene ist nach verschiedenen Richtungen hin untersucht worden, so namentlich von *Zincke* und *v. Lohr*[1]) die Verbindung $C_5Cl_4O_2$, deren Constitution durch Spaltung in Dichloressigsäure und Dichloracrylsäure festgestellt wurde.

Dieselben zeigten die grosse Reaktionsfähigkeit dieses Ketopentens Ammoniak und Anilin gegenüber, die beide unter Spaltung des Ringes addiert werden:

$$\begin{matrix} CCl{-}CO \\ \| \\ CCl{-}CO \end{matrix}\!\!>CCl_2 + NH_3 = CCl_2H{-}CO{-}CCl{=}CCl{-}CONH_2$$

$$\begin{matrix} CCl{-}CO \\ \| \\ CCl{-}CO \end{matrix}\!\!>CCl_2 + C_6H_5NH_2 = CCl_2H{-}CO{-}CCl{=}CCl{-}CONHC_6H_5$$

Die oben zusammengestellten Verbindungen sind indessen nicht die einzigen Diketo-R-pentenderivate, welche sich aus den δ-Ketonsäuren darstellen lassen; es ist *Zincke* und *Fuchs*[2]) gelungen Imide dieser Diketone von der allgemeinen Formel



zu erhalten. Diese Imide entstehen aus den folgenden δ-Ketonsäuren:

I. $CCl_2H{-}CO{-}CCl{=}CH{-}CCl_2{-}COOH$
II. $CCl_3{-}CO{-}CCl{=}CH{-}CCl_2{-}COOH$
III. $CCl_3{-}CO{-}CCl{=}CCl{-}CCl_2{-}COOH$
IV. $CCl_3{-}CO{-}CCl{=}C(CH_3){-}CCl_2{-}COOH$

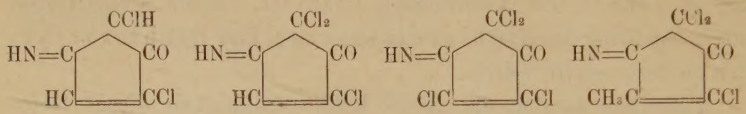
durch Einwirkung von Ammoniak.

Die Reaktion verläuft hierbei nach folgender Gleichung:

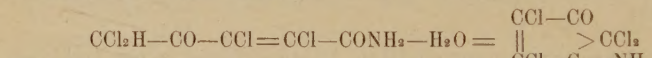
$$CCl_2H{-}CO{-}CCl{=}CH{-}CCl_2{-}COOH + NH_3 =$$
$$CO_2 + 3HCl + \begin{matrix} CH{-}CO \\ \| \\ CCl{-}C{=}NH \end{matrix}\!\!>CClH$$

1) Berichte XXIV 916 und XXV 2219
2) Berichte XXVI 1666.

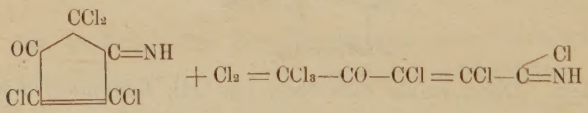
Aus diesen vier Säuren sind nachstehende vier Imidoketone dargestellt:

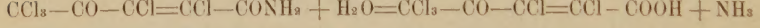


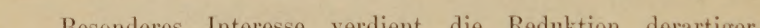
Auch aus dem Diketo-R-penten $C_5Cl_4O_2$ selbst lässt sich ein solches Imid darstellen, so erhielten *Zincke* und *Fuchs*[1]) durch Erhitzen des Amids $CCl_2H—CO—CCl=CCl—CO—NH_2$, das, wie erwähnt sich sehr leicht bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Tetrachlordiketo-R-penten bildet, mit conc. Schwefelsäure das Imid III



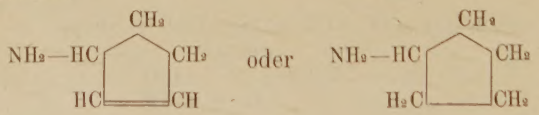
Diese Imide zeichnen sich dadurch aus, dass der in ihnen enthaltene Fünfring leicht durch Chlor gespalten wird, es entstehen Imidochloride[2]), welche ihrerseits leicht in Säureamide und Säuren übergeführt werden können. z. B.







Besonderes Interesse verdient die Reduktion derartiger Imido-R-pentene, die zu den Amidoderivaten ringförmiger Kohlenwasserstoffe, des R-pentens oder R-pentylens führen müsste.



1) Berichte XXVI 1675.
2) Berichte XXVI 1668.

Zincke und *Fuchs* [1]) machten einige Versuche in dieser Richtung, bei denen sie bei Anwendung von Natrium und absolutem Alkohol als Reduktionsmittel die Entstehung einer flüchtigen Base mit piperidinähnlichem Geruch beobachteten, von der sie auch das pikrinsaure Salz darstellen konnten; in grösserem Massstabe sind diese Versuche indessen noch nicht angestellt worden.

Aehnliche Resultate liessen sich vielleicht erwarten, wenn an Stelle der einfachen Imide Phenyl- oder Tolylimide zur Anwendung kamen, deren Darstellung sich wahrscheinlich nach der zuletzt angegebenen Methode ermöglichen liesse.

So übertrug mir Herr Professor *Zincke* zunächst die Darstellung dieser Derivate, ausgehend von den Diketo-R-pentenen, welche später reducirt werden sollten. Diese letzte Aufgabe habe ich nicht gelöst, das Studium der erhaltenen Verbindungen, namentlich der Imidochloride hat mich so sehr in Anspruch genommen, dass ich Reduktionsversuche nicht mehr angestellt habe.

Bei meinen Versuchen bin ich ausgegangen von den beiden Ketonen

dem Tetrachlordiketo-R-penten und dem Trichlormethyldiketo-R-penten.

Zur Darstellung des ersteren hielt ich mich an die Angaben von *Zincke* und *Rabinowitsch* [2]) resp. *Zincke* und *v. Lohr* [3]) und verweise hierüber auf den experimentellen Theil.

Verbesserungen an ihrem Verfahren konnte ich keine finden, und vermochte ich auch die Ausbeute nicht über 50 % der berechneten zu treiben.

---

1) Berichte XXVI 1670.
2) Berichte XXIV 916.
3) Berichte XXV 2224.

Das letztere gewann ich nach der Methode *Zincke* und *Fuchs*[1]) aus dem Orcin, im Spätern werde ich die Einzelheiten der Darstellung näher angeben, erwähnen will ich hier, dass die Ausbeute auch hier stets eine sehr geringe, 20 25 % der berechneten war, Versuche zur Vergrösserung derselben blieben ohne Erfolg, doch konnte ich mich von der Entstehung einer grösseren Menge Säure, die *Zincke* und *Fuchs* schon erwähnen, überzeugen.

Eine Analyse dieser Substanz weist auf den Ersatz eines Chloratoms der angewandten Säure durch die Hydroxylgruppe hin.

Aus diesen Diketo-R-pentenen stellte ich die Amide, Anilide und Toluilide dar, und fügte dem durch *Zincke* und *Rabinowitsch* bereits bekannten Amid und Anilid, das entsprechende Toluilid des Tetrachlordiketo-R-petens und von dem Trichlormethyldiketo-R-peten die entsprechenden Verbindungen hinzu.

Es sind mithin bisher bekannt:

I.	$CCl_3H—CO—CCl=CCl—CONH_2$	Aus $C_5Cl_4O_2$ dargestellt.
II.	$CCl_3H—CO—CCl=CCl—CONHC_6H_5$	
III.	$CCl_3H—CO—CCl=CCl—CONHC_6H_4CH_3$	
IV.	$CCl_2H—CO—CCl=C(CH_3)—CONH_2$	Aus $C_6Cl_3H_4O_2$ dargestellt
V.	$CCl_2H—CO—CCl=C(CH_3)—CONHC_6H_5$	
VI.	$CCl_2H—CO—CCl=C(CH_3)—CONHC_6H_4CH_3$	

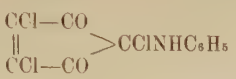
Zincke und *Fuchs* zeigten schon, dass dem Amid I die vorgezeichnete Constitution wegen seiner leichten Spaltbarkeit in Dichloracetyldichloracrylsäure und Salmiak beim Erhitzen mit conc. Salzsäure, zukommen muss. Ich prüfte noch das Anilid II und V in ihrem Verhalten in dieser Richtung und konnte beide Male dieselbe Reaktion constatiren, das eine Mal Bildung der Dichloracetyldichloracrylsäure, das andere Mal Bildung der Dichloracetylchlormethylacrylsäure, die sich als solche durch eine Chlorbestimmung und Schmelzpunkt kennzeichneten. Für das letzte Amid und die

1) Berichte XXVI 520.

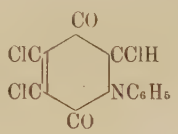
Toluilide dürfte ein Zweifel über ihre Constitution hiernach wohl nicht berechtigt sein.

Bemerken muss ich hier noch, dass ich bei dem Versuch der Darstellung des Anilids II in alkoholischer Lösung zu demselben schön gelb krystallisierten Anilid kam, das auch *Zincke* und *Rabinowitsch* hierbei erhielten.

Die Analysen zeigen hier eine Ersetzung von einem Atom Chlor durch den Rest C_6H_5NH- an, es entsteht eine Verbindung, der man vielleicht folgende Formel zuschreiben muss:



oder die man, was *Zincke* nicht für ausgeschlossen hält, als ein Pyridonderivat folgender Constitution



ansehen kann.

Die entsprechende Reaktion findet bei Einwirkung von Toluidin auf das Tetrachlordiketo-R-penten in alkoholischer Lösung statt, auch hier erhielt ich schön gelb gefärbte Krystalle, die mit dem aus essigsaurer Lösung erhaltenen, weissen Toluilid in gar keinem Zusammenhang stehen.

Ich habe diesen beiden Verbindungen kein weiteres Interesse geschenkt und keine Untersuchungen zur Aufklärung ihrer Constitution angestellt, es bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, dieselbe zu ermitteln.

Bemerkenswert ist übrigens, dass das Trichlormethyldiketo-R-penten, $C_6H_3Cl_3O_2$, kein solches Anilid oder Toluid liefert, eine Eigenheit zeigt sich hier nur bei der Einwirkung von Toluidin, je nach der Dauer der Einwirkung und des Lösungsmittel entstehen verschiedene Verbindungen, die aber mit den oben erwähnten gelben Verbindungen in keinem Zusammenhange stehen. Im allgemeinen gelang es mir zwar

aus alkoholischer oder eisessigsaurer Lösung das gewünschte bei 139° schmelzende normale Toluilid zu erhalten, doch veränderte ich die Verhältnisse nur wenig, erhitzte ich nicht lange genug, so resultirte eine Verbindung, die bei 161° ihren Schmelzpunkt hat und deren Analyse keinen Aufschluss über die Constitution giebt, der jedoch vielleicht zu erhalten ist aus den Spaltungsprodukten mit Natronlauge, die Toluidin und eine noch nicht näher untersuchte Säure sind.

Mit Sicherheit erhielt ich diesen Körper, wenn ich in warmer Benzinlösung arbeitete, hieraus krystallisiert er in der Wärme schon aus. Einmal gelangte ich zu einem noch andern Toluilid, dessen Schmelzpunkt schon bei 50° liegt. Ich überzeugte mich, dass hier kein Gemisch von Toluidin und $C_6H_3Cl_3O_2$ vorlag, vielmehr wird hier eine molekulare Verbindung von dem bei 161° schmelzenden Toluilid mit $C_6H_3Cl_3O_2$ vorliegen, denn verschiedene Reaktionen, und eine Stickstoffbestimmung weisen darauf hin.

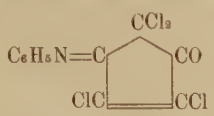
Die Ueberführung dieser Amide, Anilide und Touilide in die entsprechenden Imide durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure gelang in allen Fällen ohne besondere Schwierigkeit.

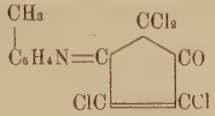
Sie wurden in Schwefelsäure suspendirt und mehrere Stunden auf dem Wasserbad bei 100° erhitzt, es tritt Lösung und Braunfärbung ein, die gebildeten Imide scheiden sich beim Aufgiessen der schwefelsauren Lösung auf Eis als langsam festwerdende Oele aus und werden leicht in grosser Reinheit erhalten. Eine Nebenreaktion entsteht nur bei der Darstellung des Phenylimids

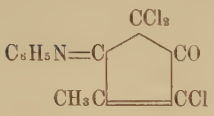
$$\begin{array}{l} CCl{-}C{=}NC_6H_5 \\ \| \quad > CCl_3 \\ CCl{-}CO \end{array},$$

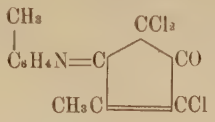
wobei sich in grösserer Menge eine stickstofffreie Sulfosäure bildet; und dadurch die Ausbeute an Imid sehr beeinträchtigt, während sie bei den andern Ketoverbindungen im allgemeinen als gut bezeichnet werden muss.

Ich fügte auf diese Weise den oben angeführten, von *Zincke* und *Fuchs* dargestellten Imiden folgende hinzu:



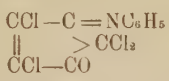




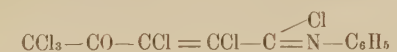


Wie bereits erwähnt, zeichnen sich die gechlorten Imido-R-pentene durch die leichte Spaltbarkeit ihres Ringes durch Chlor aus, es entstehen Chlorimide und hieraus lassen sich Säureamide resp. die entsprechenden Säuren erhalten. Den Verlauf der Reaktion habe ich vorne angeführt.

Da es anzunehmen war, dass die von mir hergestellten Imide in gleicher Weise reagiren würden, nahm ich die Untersuchung derselben in dieser Richtung auf. Ich benutzte hierzu zunächst das Phenylimid



welches zwei Atome Chlor addierte. Entsprechend den Erfahrungen bei den Imiden, müsste die Verbindung



entstanden sein, und diese musste nun durch Alkali in das Anilid resp. in die Säure übergehen. In der That reagirt das gechlorte Imid sehr leicht mit Natronlauge, ein Atom Chlor wird durch OH ersetzt. Eine eingehendere Untersuchung zeigte aber, dass sich hier keineswegs, wie erwartet, das von *Zincke* und *v. Lohr* [1]) dargestellte Anilid gebildet hat, der Schmelzpunkt ist ein ganz verschiedener von diesem, mit conc.

1) Berichte XXV 2231.

Salzsäure ist die zugehörige Säure nicht zu erhalten, auch weist sein ganzes Verhalten darauf hin, dass wir es hier mit einem dem Anilid isomeren Körper zu thun haben. Einen solchen kann man sich leicht entstanden denken durch einen einfachen Austausch von Chlor gegen die Hydroxylgruppe, bei dem sich diese durch die Gegenwart der Phenylgruppe beständig zeigt, während sie bei den Imiden durch Atomumlagerung in die beständigere -CONH$_2$ gruppe übergeht. Wir werden also aus dem Phenylchlorimid ein Phenyloximid erhalten, nach folgender Gleichung:

$$CCl_3—CO—CCl=CCl—C(=NC_6H_5)Cl + H_2O = CCl_3—CO—CCl=CCl—C(=NC_6H_5)OH$$

Die leichte Löslichkeit dieses Körpers in Alkali kann diese Annahme nur unterstützen. Ein solches Phenyloximid musste mit Phosphorpentochlorid unter Rückbildung des Phenylchlorimids reagiren. Ein Versuch in dieser Richtung bestätigte meine Vorraussetzung auf das Trefflichste, diese Reaktion geht mit Leichtigkeit von statten.

Ferner sollte man von einer solchen Oxyverbindung die Bildung eines Esters erwarten, ich suchte deshalb den Acetylester hiervon darzustellen. Essigsäureanhydrid zeigte keine Einwirkung, ebenso war durch Anwendung desselben mit wasserfreiem Natriumacetat nichts zu erreichen; ich erhitzte deshalb mit Acetylchlorid einige Stunden auf 100°, in der Erwartung den Ester zu erhalten.

Diesmal trat eine Veränderung ein, doch es entstand nicht der gesuchte Ester, vielmehr zeigte es sich, dass bei dieser Reaktion das Acetylchlorid chlorirend wirkt, ich erhielt auch hier das Phenylchlorimid zurück:

$$CCl_3—CO—CCl=CCl—C(=NC_6H_5)OH + CH_3COCl =$$

$$CCl_3—CO—CCl=CCl—C(=NC_6H_5)Cl + CH_3COOH$$

Diese beiden Reaktionen weisen entschieden auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe hin. Leider ist es mir nicht

gelungen einen Phenylimidoäther, der für die Aufklärung der Constitution dieser Verbindung von grossem Einfluss wäre, darzustellen, mein Material reichte zu derartigen difficilen Versuchen nicht aus, doch zweifle ich einstweilen nicht daran, dass es mir gelingen wird, einen solchen herzustellen. Räthselhaft muss allerdings die grosse Beständigkeit dieses Oxyphenylimids, wie dasselbe sie im allgemeinen zeigt, erscheinen. Man sollte erwarten, dass eine Umlagerung desselben in das Anilid leicht eintreten müsste, doch vermochte weder conc. Salzsäure noch conc. Schwefelsäure selbst bei höherer Hitze eine Veränderung hervorzubringen.

Es ist mir aber gelungen einen Zusammenhang zwischen dem Anilid und diesem Oxyphenylimid zu finden. *Zincke* und *v. Lohr* [1]) stellten nämlich aus dem Anilid durch Einwirkung von Anilin in eisessigsaurer Lösung eine charakteristisch rot gefärbte Verbindung dar, in der sämmtliches Chlor durch den Anilinrest ersetzt ist.

Dieses rote Anilid erhielt ich nun ebenfalls durch anhaltendes Kochen des Oxyphenylimids mit Anilin in eisessigsaurer Lösung. Bei dieser Reaktion konnte intermediär die Umlagerung des Phenyloximids in das *v. Lohr*'sche Anilid $CCl_3—CO—CCl=CCl—CONHC_6H_5$ eintreten; wahrscheinlich erscheint sie indessen nicht.

Da die verschiedenen Versuche, aus dem Phenyloximid zu charakteristischen einfacheren Körpern zu gelangen, resultatlos geblieben waren, liess ich Chlor auf dasselbe in eisessigsaurer Lösung einwirken, in der Erwartung eine Spaltung durch dasselbe hervorbringen zu können.

In der That reagirte dasselbe sehr energisch mit Chlor, unter starker Wärmeentwickelung wurde Salzsäure abgespalten, und eine schön krystallisierende Verbindung erhalten. Die Analyse derselben zeigte aber, dass auch hier keine tiefgehende Ver-

1) Berichte XXV 2232.

änderung vor sich gegangen ist, zwei Wasserstoffatome sind durch zwei Chloratome ersetzt worden, und das ist nur in dem Phenylrest möglich, so dass also wahrscheinlich folgende Verbindung entstanden ist:

$$CCl_3—CO—CCl=CCl—C\overset{OH}{=}NC_6H_3Cl_2$$

conc. Salpetersäure scheint in gleicher Weise Nitrogruppen einzuführen.

Alle diese Reaktionen zeigen, dass wir es hier mit einem sehr beständigen Körper zu thun haben.

Die Erfahrungen, die ich an diesem Phenylimid gemacht hatte, verwertete ich nun auch für die übrigen von mir hergestellten Imide. Es zeigte sich, dass dieselben sich dem Verhalten des obigen Phenylimids in jeder Beziehung anschliessen: ich erhielt die analogen Chlorimide und hieraus durch Einwirkung von Alkali die entsprechenden Oximide. Es sind sämmtlich schön krystallisirende Verbindungen, die in ihrem ganzen Verhalten mit ihren homologen, oben angeführten Imiden übereinstimmen. Aus den obigen vier Imiden stellte ich folgende Chlorimide dar:

1.) $CCl_3—CO—CCl=CCl—C<^{Cl}_{NC_6H_5}$

2.) $CCl_3—CO—CCl=CCl—C<^{Cl}_{NC_6H_4CH_3}$

3.) $CCl_3—CO—CCl=C(CH_3)—C<^{Cl}_{NC_6H_5}$

4.) $CCl_3—CO—CCl=C(CH_3)—C<^{Cl}_{NC_6H_4CH_3}$

Diese lieferten nachstehende Oximide:

1.) $CCl_3—CO—CCl=CCl—C<^{OH}_{NC_6H_5}$

2.) $CCl_3—CO—CCl=CCl—C<^{OH}_{NC_6H_4CH_3}$

3.) $CCl_3—CO—CCl=C(CH_3)—C<^{OH}_{NC_6H_5}$

4.) $CCl_3—CO—CCl=C(CH_3)—C<^{OH}_{NC_6H_4CH_3}$

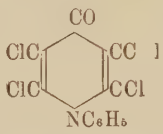
Alle diese Verbindungen besitzen dieselbe grosse Beständigkeit den verschiedensten Reagentien gegenüber, wie die oben angeführten Phenylimidoverbindungen.

Die mannigfachsten Versuche in diesen Imiden eine Stickstoffabspaltung zu bewirken, blieben erfolglos.

Die obigen Constitutionsformeln geben für dieses Verhalten gar keinen Aufschluss, im Gegenteil, man sollte erwarten, dass, z. B. die Oximide sehr leicht eine Zersetzung erlitten und durch Behandlung mit Alkali oder Säuren Wasser aufnähmen unter Bildung von Säuren und Anilin resp. Toluidin, ganz in derselben Weise wie die entsprechenden, unter dem Einfluss von Ammoniak entstehenden Verbindungen. Das Verhalten ist ganz anders, so dass der Gedanke nahe liegt oder doch nicht ohne Weiteres von der Hand gewiesen werden darf, dass die Reaktionen bei den Anilin- und Toluidinderivaten der betreffenden Diketo-R-pentene anders verlaufen, wie bei den Ammoniakderivaten, mit anderen Worten, dass die oben gegebenen Formeln nicht die Constitution der Verbindungen ausdrücken. Man kann in der That noch in anderer Weise interpretieren.

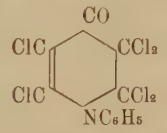
Die ausserordentliche Festigkeit, mit der der Stickstoff in denselben gebunden ist, macht es wahrscheinlich, dass derselbe sich im Ring befindet, dass diese Verbindungen also nicht als Imide zu betrachten sind, sondern als Pyridonderivate, welche eine Erklärung für die verschiedenen Reaktionen ebenso gut zu lassen wie jene.

Man kann von einem Körper, der nachfolgende Constitution besitzt,

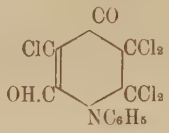


eine entschieden grössere Beständigkeit erwarten, als von einem Imidopenten. Dieser Körper wäre ein „Tetrachlor-γ-phenylpyridon“.

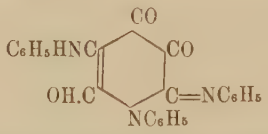
Die Addition von zwei Atomen Chlor lässt sich hier leicht durch Lösung einer doppelten Bildung verstehen, es würde ein Hexachlor-γ-phenylpyridon entstehen:



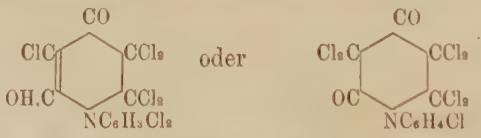
Die Einwirkung von Alkali bedingt einen Austausch von einem Chloratom gegen die Hydroxylgruppe, wodurch wahrscheinlich folgender Körper erzeugt wird:



Diese Oxyverbindung geht durch anhaltendes Kochen mit Anilin in einen chlorfreien rotgefärbten Körper, der eine empirische Zusammensetzung $C_{23}H_{17}O_3N_3$ hat, und für den *Zincke* und *v. Lohr* schon die Pyridonconstitution angenommen haben. Demselben wird vielleicht folgende Constitution zuzuschreiben sein:



Bei der Einwirkung von Chor auf das Oxyphenylpyridon, bei der zwei Wasserstoffatome durch zwei Chloratome ersetzt werden, könnten folgende zwei Verbindungen entstanden sein:



Das aus dem Tetrachlordiketo-R-penten dargestellte gelbe Anilid und Toluid besitzt, wie schon vorne erwähnt, wahrscheinlich auch Pyridonconstitution, so dass sich nach allen diesen Erfahrungen wohl aussprechen lässt, dass man aus den gechlorten

Diketo-R-pentenen auf eine einfache Weise zu Pyridonderivaten gelangen kann. Die Amide der Diketo-R-pentene gehen durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure in Imido-R-pentene über, die Anilide und Toluilide hingegen liefern Pyridonderivate.

Obwohl sich dies mit viel Wahrscheinlichkeit sagen lässt, so muss man doch den Beweis der Richtigkeit dieser Annahme noch abwarten. Derselbe wird sich am besten durch Reduktionsversuche obiger Verbindungen erbringen lassen.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Tetrachlor-m-diketo-R-pentens $C_5Cl_4O_2$.

Zur Darstellung des Tetrachlor-m-diketo-R-pentens bin ich den Angaben von *Zincke* und *Rabinowitsch* [1]) und *v. Lohr* [2]) gefolgt. Das Resorcin wurde in Eisessig gelöst und so lange Chlor eingeleitet, bis man sich von der vollständigen Bildung des Heptachlorresorcins überzeugt hatte. Die Absorbtion von Chlor wurde durch Sonnenlicht entschieden befördert. Der überschüssige Eisessig wurde im Vacuum von dem Heptachlorresorcin abdestillirt, dasselbe blieb als leicht festwerdendes Öl zurück. Dieses, oder die in wenig Eisessig gelösten Krystalle wurden dann langsam und unter beständigem Umrühren in eine verdünnte — etwa 3 % wirksames Chlor enthaltende — Chlorkalklösung gegossen, für deren Kühlung durch Zugabe von Eisstücken gesorgt wurde. Das entstehende Kalksalz der Säure $C_6H_2Cl_8O_3$ schied sich nach kurzer Zeit als ein dicker, krystallinischer, weisser Brei aus, der sofort, ebenfalls unter Kühlung, mit gewöhnlicher Salzsäure zersetzt wurde. Die in Freiheit gesetzte Säure schied sich dann bald in schönen kleinen Krystallen ab, und wurde von der Chlorcalciumlösung abfiltrirt und ausgewaschen, in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

Diese Säure wurde in kleinern Mengen in einem Einliterkolben mit der 15—20fachen Menge Wasser und etwas Salzsäure

1) Berichte XXIV 916.
2) Berichte XXV 2224.

versetzt und zur Überführung in das Penten einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das entstandene Tetrachlor-diketo-R-penten wurde hierauf zur Reinigung mit Wasserdämpfen überdestilirt und so in schönen, derben Krystallen erhalten. Auch mir gelang es nicht die Ausbeute über 50 % der theoretischen zu treiben, es scheinen sich Nebenreaktionen nicht vermeiden zu lassen.

Darstellung des Trichlormethyl-m-diketo-R-pentens: $C_5Cl_3(CH_3)O_2$.

Die Herstellung dieses Diketo-R-pentens bereitete grössere Schwierigkeiten als die des oben beschriebenen. Hier geht man von der durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf Orcin erhaltenen Säure $C_7H_4Cl_6O_3$ aus. *Zincke* und *A. v. d. Linde* [1]) geben die Verhältnisse zur Darstellung derselben näher an. Orcin wurde in Eisessig gelöst und in dünnem Strahle zu einer mit Eis gekühlten 3 % Chlorkalklösung gegossen. Bei dem jedesmaligen Zusammentreffen dieser beiden Lösungen trat Purpurfärbung und Erwärmung ein und musste dafür gesorgt werden, dass die Chlorkalklösung stets im Überschuss vorhanden und die Temperatur nicht zu hoch stieg. Da in das Orcin bei dieser Reaktion 6 Atome Chlor eintreten, so wird eine grosse Menge Chlorkalklösung verbraucht, auf 20 gr Orcin wurden 1650 gr 3,5 % Chlorkalklösung angewandt. Nach kurzer Zeit schied sich das Kalksalz der Säure krystallinisch aus, das sofort mit Salzsäure zersetzt werden musste, da es sich durch längere Berührung mit Wasser leicht unter Abscheidung von Chloroform zersetzte. *Zincke* und *Fuchs* [2]) stellten aus dieser Säure das Penten durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure dar, erhielten aber nur 20—25 % der berechneten Ausbeute. Ich befolgte deren Methode mit dem gleichen ungünstigen Resultat. Die

[1]) Berichte XXVI 322.
[2]) Berichte XXVI 520.

Säure wurde in der 10 fachen Menge conc. Schwefelsäure suspendirt und unter kräftigem Umrühren einige Stunden auf dem Wasserbade bei 100° erhitzt, wobei sie sich unter Salzsäureentwickelung und Verbreitung der stechenden Ketodämpfe zersetzte. Da diese Dämpfe sehr empfindlich auf die Haut wirken, und man die Berührung mit denselben beim Umrühren nicht vermeiden konnte, so nahm ich später die Reaktion in einem grossen Rundkolben vor, ersetzte das Umrühren durch kräftiges Umschütteln und lies die sich entwickelnden Gase in einen Abzug abziehen. Die Reaktion ist beendet, wenn die Säure sich klar in der Schwefelsäure aufgelöst hat. Nach dem Erkalten wurde die schwefelsaure Lösung langsam in überschüssiges Wasser gegossen, und das sich ausscheidende Penten mit Wasserdämpfen der Lösung entzogen. Es ist leicht flüchtig und schied sich in der Vorlage krystallinisch weiss aus. Nebenher entsteht bei dieser Reaktion immer noch mehr oder weniger eines ebenfalls leicht flüchtigen öligen Ketons, von dem das Trichlormethyl-diketo-R-penten durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisation aus Benzin getrennt wurde. Ein anderes Nebenprodukt krystallisierte beim Erkalten aus dem Destillationsrückstand aus. Dasselbe wurde gesammelt, aus Benzin umkrystallisiert und der Analyse unterworfen. Der Schmelzpunkt war 134°, und die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2869 gr Substanz lieferte 0,2674 gr CO_2 und 0,0413 gr H_2O
0,2543 gr „ „ 0,5432 gr AgCl.

Hieraus berechnet sich die Formel: $C_7H_5Cl_5O_4$.

	Berechnet für $C_7H_5Cl_5O_4$:		Gefunden:
C_7 =	84,021	25,44	25,42
H_5 =	5,041	1,53	1,61
Cl_5 =	177,265	53,66	52,80
O_4 =	64,000	19,37	—
Mgw.	330,327	100,00	

Es ist also ein Atom Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht worden, so dass eine Oxyketosäure vorzuliegen scheint, vielleicht: $CCl_3—CO—C(OH) = C(CH_3)—CCl_2—COOH$.

Dieselbe wurde auch einige Mal direkt aus der conc. heissen schwefelsauren Lösung erhalten, in der sie sich bei ungenügender Erwärmung und Umrühren ölig, in der Kälte festwerdend, ausschied. Ich habe diese Säure nicht näher untersucht, da sie stets nur in geringer Quantität entstand.

Da, wie in der Einleitung angegeben, sich dieses Keto-R-penten auch mit Hülfe von kohlensaurem Natron aus der Säure $C_7H_4Cl_6O_3$ darstellen lässt, und ich von dieser Methode ein besseres Resultat erwartete, so stellte ich verschiedene Versuche in dieser Richtung an, die aber alle zu einem gleich schlechten Resultat führten, die Ausbeute war auf diesem Wege noch geringer als wie bei Anwendung von conc. Schwefelsäure.

10 gr der Säure wurden in Wasser suspendirt, und langsam eine Lösung von 10 gr kohlensaurem Natron in Wasser — etwas mehr als drei Äquivalenten entsprechend — unter Umrühren zugefügt. Die Säure löst sich langsam unter Entwickelung von Kohlendioxyd, und der Geruch nach Chloroform macht sich bemerkbar. Zur vollständigen Lösung wurde 2—3 Stunden in alkalischer Reaktion stehen gelassen, die sich abscheidenden harzigen Produkte abfiltriert und mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich ein kleiner Theil der unveränderten Säure — 2 gr — wieder aus, dieselbe wurde abfiltriert und aus der klaren Lösung die wahrscheinlich entstandene α-δ-Ketosäure

$$CCl_3—CO—CCl=C(CH_3)—CO—COOH$$

mit Äther ausgezogen. Dieselbe blieb nach dem Abdunsten des Äthers als gelbes Öl zurück, das sich sowohl durch alleiniges Erhitzen auf dem Wasserbade, als auch durch Eintragen in conc. Schwefelsäure unter Salzsäure- und Kohlendioxydentwickelung in das Pentenderivat zersetzte. Dasselbe wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen rein erhalten, doch lies, wie gesagt, die Ausbeute sehr zu wünschen übrig, aus den wirklich verbrauchten 8 gr Säure wurde 1 gr reines Keton erhalten, während sich 4,8 gr berechnen. Ich machte noch verschiedene andere Versuche in dieser Richtung mit kleinen Abänderungen, doch

führte keiner zu einem günstigern Resultat, so dass ich einstweilen die Methode mit conc. Schwefelsäure als die bequemere und ausgiebigere beibehalten habe.

Einwirkung von Anilin und Toluidin auf Tetrachlor-m-diketo-R-penten.

Wie ich in der Einleitung schon erwähnt habe, werden durch die Einwirkung von Anilin oder Toluidin auf Tetrachlordiketo-R-penten je nach dem man Eisessig oder Alkohol als Lösungsmittel anwendet, zwei verschiedene Anilide resp. Toluilide erhalten, ein weisses und ein gelbes.

Weisses Anilid $CCl_2H—CO—CCl=CCl—CONHC_6H_5$

Das weisse Anilid wurde schon von *Zincke* und *Rabinowitsch* [1]) hergestellt; ich konnte deren Methode im Wesentlichen beibehalten.

Das Tetrachlordiketo-R-penten wurde in Eisessig gelöst, und die berechnete Menge Anilin — ein Molekül — langsam hinzugefügt. Die Addition ging unter starker Erwärmung vor sich, sie wurde zur Vervollständigung durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade unterstützt. Durch Verdünnen mit etwas Wasser und Anreiben mit dem Glasstabe krystallisierte das Anilid in kleinen weissen Krystallen, die bald das ganze Glas ausfüllten, aus. Dieselben wurden abfiltriert, mit mässig verdünntem Eisessig ausgewaschen und so in ziemlicher Reinheit erhalten. Durch Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser kann man den Rest des Anilids erhalten, der weniger rein ist und noch einmal aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert werden muss. Dieses Anilid ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Methylalkohol, schwerer in Eisessig und Benzin. Genügend gereinigt zeigen diese weisse Nädelchen einen Schmelzpunkt von 143° [2]).

1) Berichte XXIV 921.

2) *Rabinowitsch* giebt für dieses Anilid den Schmelzp. 163° an, den er wohl mit dem des gelben Anilids verwechselt hat.

In Natronlauge löst es sich leicht, wird durch Salzsäure aber wieder unverändert ausgefüllt. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure wird unter Abspaltung von Anilin die zugehörige Dichloracetyldichloracrylsäure

$$CCl_2H—CO—CCl=CCl—COOH$$

gebildet.

Zur Darstellung derselben erhitzte ich 1 gr Anilid mit 20 gr conc. Salzsäure zwei Stunden auf 120°. Die entstandene Säure schied sich ölig ab, sie wurde in Wasser gegossen und mit Äther extrahirt. Nach längerem Stehen im Exsiccator wird das Öl fest und zeigt aus Benzol-Benzin umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 71°.

Eine Chlorbestimmung ergab aus 0,1316 gr Substanz 0,2966 gr AgCl entsprechend 55,73 % Berechnet ist 56,32 % Cl.

Gelbes Anilid $C_{11}Cl_3H_6O_2N$.

Zincke und *Rabinowitsch*[1]) beobachteten schon bei der Einwirkung von Anilin in alkoholischer Lösung auf Tetrachlordiketo-R-penten die Bildung eines, von dem obigen weissen Anilid total verschiedenen, gelben Anilids, in dem ein Chloratom durch den Anilinrest ersetzt worden ist. Ich stellte von dieser Verbindung eine grössere Menge dar; das Ketochlorid wurde in wenig Alkohol oder Aceton gelöst, und die berechnete Menge Anilin, gleich 2 Moleküle, langsam zugefügt. Unter Erwärmung findet die Reaktion statt, und beim Erkalten scheidet sich das Anilid in schönen, langen, gelben Prismen aus, die bei 163° ihren Schmelzpunkt haben.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2562 gr Substanz gaben 0,4270 gr CO_2 und 0,0535 g H_2O
0,1145 gr „ „ 0,1656 gr AgCl.

	Berechnet für $C_{11}Cl_3H_6O_2N$:		Gefunden:
C_{11} =	132,033	45,45	45,46
Cl_3 =	106,035	36,61	35,76
H_6 =	6,048	2,08	2,34
N =	14,041	4,84	—
O_2 =	32,000	11,02	—
Mgw.	290,472	100,00	

1) Berichte XXIV 921.

Es ist leicht löslich in Äther und Chloroform, schwerer in Benzol, Benzin und Alkohol. Während in dem weissen Anilid die Abspaltung von Anilin leicht zu erreichen war, lies eine solche sich bei diesem Anilid auf keine Weise bewerkstelligen.

Ich erhitzte es bei den verschiedensten Temperaturen mit Salzsäure, bis 130° war keine Veränderung zu bemerken, über diese Temperatur trat vollständige Zersetzung ein. Ebenso vermochte conc. Schwefelsäure bis 150° keine Veränderung hervorzubringen, darüber trat Verkohlung ein. Auch aus der alkalischen Lösung wurde es unverändert durch Salzsäure abgeschieden. Nach diesen Reaktionen zu urtheilen, kommt, wie ich in der Einleitung gezeigt, dieser Verbindung wahrscheinlich die Pyridonconstitution zu.

Weisses Toluilid $CCl_2H—CO—CCl=CCl—CONHC_6H_4CH_3$.

Analog dem obigen weissen Anilid wird durch Einwirkung von p-Toluidin auf Tetrachlordiketo-R-penten in eisessigsaurer Lösung das weisse Toluilid erhalten. Zur Darstellung desselben wurde das Tetrachlordiketo-R-penten in Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge p-Toluidin, gleich einem Molekül, ebenfalls in eisessigsaurer Lösung versetzt. Die Reaktion findet unter Wärmeabgabe statt, zur Vervollständigung derselben wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das gebildete Toluilid durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser ausgefüllt, abgesogen und aus Eisessig durch Verdünnen umkrystallisiert. Es gleicht in seinen äusseren Eigenschaften sehr seinem homologen weissen Anilid. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Benzin und schwer in Eisessig. Es krystallisiert in kleinen weissen Krystallen, die bei 150° schmelzen.

Die Analyse ergab:

0,1512 gr Substanz lieferte 0,2354 gr CO_2 und 0,0375 gr H_2O
0,1830 gr „ „ 0,3054 gr AgCl

		Berechnet:	Gefunden:
C_{12}	= 144,036	42,24	42,46
H_9	= 9,072	2,66	2,77
Cl_4	= 141,800	41,59	41,40
N	= 14,041	4,12	—
O_2	= 32,000	9,39	—
Mgw.	340,949	100,00	

Gelbes Toluilid $C_{12}Cl_3H_8NO_2$.

Lässt man p-Toluidin in alkoholischer Lösung auf Tetrachlordiketo-R-penten wirken, so entsteht das, dem gelben Anilid entsprechende, gelbe Toluilid. Zur Gewinnung desselben wurde das Keton in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Toluidin, zwei Moleküle, versetzt. Die Reaktion geht unter Erwärmung und Gelbfärbung vor sich, und nach kurzer Zeit scheidet sich salzsaures Toluidin ab. Das Reaktionsprodukt wurde langsam in verdünnte Salzsäure gegossen, woraus sich das Toluilid harzig abschied, dasselbe wurde abfiltrirt und mit Alkohol angerieben, wodurch es nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol oder Aceton umkrystallisiert, wurde es in schönen gelbroten Prismen erhalten, die einen Schmelzpunkt von 203° zeigten. Die Analyse stimmt für den Ersatz eines Chloratoms gegen den Toluidinrest. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

0,1331 gr Substanz gaben 0,2292 gr CO_2 und 0,0354 gr H_2O
0,1747 gr „ „ 0,2436 gr AgCl
0,3091 gr „ „ 13,0 cbc N bei 15° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_8Cl_3NO_2$:		Gefunden:
C_{12}	= 144,036	47,36	46,93
H_8	= 8,064	2,65	2,97
Cl_3	= 106,350	34,86	34,48
N	= 14,041	4,62	5,05
O_2	= 32,000	10,51	—
Mgw.	304,491	100,00	

Die Reaktionsfähigkeit des Tetrachlordiketo-R-penten mit p-Toluidin ist eine ausserordentlich grosse. Ich machte die Beobachtung, dass die blosse Berührung eines Krystalls Toluidin

mit einem Krystall Ketochlorid genügte, um dieses gelbe Toluilid zu bilden. Um diese Thatsache näher zu prüfen, stellte ich eine kleine Menge Toluilid auf diese Weise dar. In einer trockenen Reibschale wurde das Keton mit der berechneten Menge p-Toluidin versetzt und mit dem Pistill nur wenig angerieben; die Masse färbte sich unter Erwärmung sofort dunkelgelb und wurde ölig.

Nach längerer Zeit wurde das ölige Produkt fest, und durch Umkrystallisation aus Alkohol wurden dieselben schönen, gelbroten Prismen erhalten, wie ich sie aus alkoholischer Lösung erhalten hatte.

In seinen Eigenschaften stimmt dieses gelbe Toluilid vollständig mit dem obigen gelben Anilid überein, es löst sich in Natronlauge ohne Zersetzung, und auch hier vermag conc. Salzsäure keine Toluidinabspaltung zu bewirken.

Es wird demnach auch diesem Toluilid die Pyridonconstitution zukommen müssen.

Einwirkung von Ammoniak, Anilin und Toluidin auf Trichlormethyldiketo-R-penten.

Das Trichlormethyldiketo-R-penten reagiert in gleicher Weise mit Ammoniak, Anilin und Toluidin wie das Tetrachlordiketo-R-penten unter Addition dieser Basen. Es sind jedoch die Reaktionen hier weniger energisch, als bei jenem, was wahrscheinlich durch die Methylgruppe bedingt ist; so sind z. B. die dem gelben Anilid und Toluilid jenes Ketons entsprechenden Verbindungen hier nicht zu erhalten gewesen, auch die Darstellung des weissen Toluilids bereitete einige Schwierigkeit.

Amid $CCl_2H—CO—CCl=C(CH_3)—CONH_2$.

Die Addition von Ammoniak an das Trichlormethyldiketo-R-penten geht am besten vor sich, wenn man dasselbe in gasförmigem Zustand einwirken lässt. Das Keton wurde in Benzol

gelöst, und durch Kalk getrocknetes Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Sogleich bildete sich das Amid, welches sich aus der Benzollösung krystallinisch abschied. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit Benzol ausgewaschen und aus Äther-Benzin umkrystallisiert, woraus es in schönen Krystallen erhalten wurde, die einen Schmelzpunkt von 169° zeigten.

Es ist leicht in kaltem Wasser löslich und wird hieraus durch Säuren ausgefällt.

Die Analyse ergab:

0,1876 gr Substanz lieferte 0,2108 gr CO_2 und 0,0504 gr H_2O
0,2156 gr „ „ 0,4028 gr AgCl
0,2105 gr „ „ 11,5 cbc Stickstoff bei 17,5° u. 755,5 mm Druck.

Berechnet für $C_6H_6Cl_3NO_2$:			Gefunden:
C_6 =	72,018	31,24	30,64
H_6 =	6,048	2,61	3,00
Cl_3 =	106,350	46,17	46,22
N =	14,041	6,09	6,30
O_2 =	32,000	13,89	—
Mgw.	230,457	100,00	

Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure wird das Amid in die zugehörige Dichloracetylchlormethylacrylsäure und Ammoniak gespalten.

Anilid $CCl_2H—CO—CCl=C(CH_3)—CONHC_6H_5$.

Zur Darstellung dieses Anilids wurde das Trichlormethyldiketo-R-penten in Eiseseig gelöst und mit der berechneten Menge Anilin versetzt. Die Addition geht sogleich vor sich, zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, und dann nach dem Erkalten das gebildete Anilid durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser ausgefällt. Es wurde so in kleinen weissen Nädelchen erhalten, dieselben wurden abfiltrirt und aus Benzol-Benzin umkrystallisirt, woraus das Anilid stets in zwei verschiedenen Modifikationen auskrystallisirte, in zu Warzen vereinigten Nädelchen und kleinen derben Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 135° liegt. Aus Eisessig wurdees nach längerem Stehen in schön ausgebildeten, klaren Krystallen

erhalten. Am besten krystallisiert man aus Eisessig durch Verdünnen mit Wasser um.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform, schwerer in Eisessig und Benzin.

Die Analyse ergab folgende Zahlen [1]).

I. 0,2407 gr Substanz gaben 0,3977 gr CO_2 und 0,0700 gr H_2O
II. 0,2098 gr „ „ 0,3500 gr CO_2 und 0,0675 gr H_2O
III. 0,2007 gr „ „ 0,3434 gr CO_2
IV. 0,1311 gr „ „ 0,1850 gr AgCl.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}Cl_3NO_2$:		Gefunden:		
C_{12}	= 144,036	46,98	45,07	45,50	46,67
H_{10}	= 10,080	3,29	3,25	3,60	—
Cl_3	= 106,350	34,70	34,89	—	—
N	= 14,041	4,58	—		
O	= 32,000	10,45	—		
Mgw.	306,507	100,00			

Aus alkoholischer Lösung wurde ebenfalls stets das gleiche weisse Anilid erhalten. Dasselbe zeigt dieselben Reaktionen, wie das ihm correspondirende weisse Anilid $C_{11}H_7Cl_4NO_2$. Natronlauge löst ohne Veränderung, und conc. Salzsäure spaltet es in Anilin und Dichloracetylmethylchloracrylsäure. Zur Darstellung dieser Säure wurde 1 gr des Anilids zwei Stunden mit 10 gr. conc. Salzsäure auf 120° erhitzt. Die entstandene Säure wurde schon beim Verdünnen mit Wasser fest, aus Benzol-Benzin umkrystallisiert zeigte sie einen Schmelzpunkt von 104,5°, während *Fuchs* 105—106° fand.

Toluilid $CCl_2H—CO—CCl=C(CH_3)-CO.NHC_6H_4CH_3$.

Wie ich in der Einleitung schon näher ausgeführt habe, bereitete die Darstellung des Toluilids $C_{13}H_{12}Cl_3NO_2$ einige Schwierigkeit und hing von den äussern Verhältnissen, die dabei beobachtet wurden, ab. Die Einwirkung von p-Toluidin auf das Trichlormethyldiketo-R-penten ist eine weniger

1) Analysen I und II wurden durch Verbrennen im Schiffchen resp. mit Kupferoxyd gemischt, ausgeführt; Analyse III auf nassem Wege nach *Messinger* (Ber. 23, 2756).

energische, in der Kälte tritt überhaupt keine Reaktion ein, und beim Erwärmen bilden sich je nach der Dauer desselben verschiedene Verbindungen. Dauerte die Einwirkung nicht lange genug, so erhielt ich einen Körper, der bei 161° schmolz, derselbe wird unten näher beschrieben werden; bei noch ungenügenderer Erwärmung erhielt ich eine Verbindung, die schon bei 50° zu schmelzen anfing, und die von jener wieder ganz verschieden ist, ihre Eigenschaften sollen unten folgen.

Zunächst soll die Darstellung des gesuchten Toluilids $CCl_2H—CO—CCl=C(CH_3)—CONHC_6H_4CH_3$ erläutert werden.

Das Trichlormethyldiketo-R-penten wurde entweder in Eisessig oder absol. Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Toluidin — auf 5 gr Keton 2½ gr Toluidin — versetzt und 5—6 Stunden im Wasserbade auf 100° erhitzt, welche Zeit zur Bildung des Toluilids völlig ausreicht. Durch Verdünnen mit Wasser wurde dasselbe ausgefällt und abfiltrirt. Die Ausbeute betrug aus 5 gr Keton 5½ gr Toluilid. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Wasser wurde die Verbindung in schönen, hellen, prismatischen Krystallen erhalten mit dem Schmelzp. 139°.

Die Analyse zeigte, dass hier das gesuchte Toluilid vorlag. Es wurde folgendes Resultat erhalten:

0,1644 gr Substanz lieferte 0,2924 gr CO_2 und 0.0613 gr H_2O
0,3286 gr „ „ 13,1 cbc Stickstoff bei 17° und 737mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{12}Cl_3NO_2$:		Gefunden:
C_{13} = 156,039	48,68	48,52
H_{12} = 12,096	3,77	4,16
Cl_3 = 106,350	33,18	—
N = 14,041	4,39	4,48
O_2 = 32,000	9,98	—
Mgw. 320,526	100,00	

Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig; unlöslich in Benzin. Mit conc. Natronlauge zusammengebracht wird es ölig, löst sich aber auf Zusatz von

Wasser klar auf und wird durch Salzsäure wieder unverändert ausgefällt. Mit conc. Schwefelsäure erhitzt geht es in das Tolylimid über.

Bei verschiedenen Versuchen zur Darstellung dieses Toluilids gelangte ich zu einem ganz andern Körper, der einen Schmelzp. von 161° zeigt. Ich erhielt denselben fast regelmässig, wenn ich nur 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmte, am sichersten, wenn ich die Reaktion in Benzinlösung vornahm.

Ich stellte eine grössere Menge dieser Verbindung auf die letztere Weise dar.

Das Trichlormethyldiketo-R-penten wurde in heissem Benzin gelöst und das Toluidin in demselben Lösungsmittel ebenfalls warm zugefügt. Das entstandene Toluilid schied sich sofort aus der noch warmen Lösung ab, es wurde abfiltriert und mit Benzin ausgewaschen. Das Filtrat schied beim Verdunsten noch eine Menge klarer Krystalle ab, die einen Schmelzpunkt von 139° hatten, also identisch mit dem oben beschriebenen Toluilid sind.

Die bei 161° schmelzenden Krystalle unterscheiden sich ganz wesentlich von dem normalen Toluilid. Mit Natronlauge behandelt, spalten sie Toluidin ab und gehen in die zugehörige Säure über, die aus Benzin umkrystallisiert in schönen weissen Krystallen erhalten wurde mit dem Schmelzpunkt 115°.

Dieselbe ist stickstofffrei und leicht löslich in kohlensaurem Natron. Mit conc. Schwefelsäure auf 100° erhitzt, reagiert diese Toluidinverbindung unter Salzsäureabspaltung. Ein Sublimationsversuch zeigte, dass die Verbindung unverändert in Öltropfen sublimirt, die nach kurzer Zeit fest wurden. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Eisessig, schwer in Benzin. Aus Benzol-Benzin wurde sie in schönen, hellen Krystallen mit dem Schmelzpunkt 161° erhalten.

Die Analyse giebt über diese Verbindung wenig Aufschluss, so dass es einstweilen noch fraglich ist, was hier für eine Verbindung vorliegt.

Ich erhielt folgende Zahlen:

0,1478 gr Substanz gaben 0,2425 gr CO_2 und 0,0550 gr H_2O
0,3572 gr „ „ 12,7 cbc Stickstoff bei 14,0° und 746 mm Druck.
0,1830 gr „ „ 0.2916 gr AgCl
0,1731 gr „ „ 0,2722 gr „
0,1337 gr „ „ 0,2105 gr „

entsprechend:

C = 44,75
H = 4,16
Cl = 39,39—38,88—39,03
N = 4,10

Die zugehörige bei 115° schmelzende Säure gab nachstehendes Resultat:

0,1662 gr Substanz lieferten 0,1782 gr CO_2 und 0,0279 gr H_2O
0,1806 gr „ „ 0,4098 gr AgCl

entsprechend:

C = 29,25
H = 1,87
Cl = 56,10

Auch aus diesen Zahlen lässt sich eine passende Formel nicht leicht herleiten, die Aufklärung der Constitution dieser Toluidinverbindung wird noch ein eingehenderes Studium der Spaltungsprodukte beanspruchen. Wahrscheinlich liegt hier eine molekulare Verbindung vor, dafür spricht wenigstens die schon bei 50° schmelzende Verbindung, die ich einmal bei noch kürzerer Einwirkung von Toluidin auf das Keton erhielt. Dieselbe liess sich aus Benzin umkrystallisieren und wurde hieraus in kleinen, weissen Krystallen erhalten. Dieselben waren sehr unbeständig, schon ein Versuch sie aus Eisessig umzukrystallisieren führte sie in das bei 161° schmelzende Toluilid über. Natronlauge schied Toluidin aus und mit Salzsäure sofort angesäuert wurde ebenfalls obiges Toluilid ausgeschieden. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure wurde das Trichlormethyldiketo-R-penten abgeschieden, das leicht an seinem Geruch zu erkennen war und auch isoliert wurde. Eine Stickstoffbestimmung der bei 50° schmelzenden Substanz ergab 2,16% Stickstoff, sie deutet also auch auf eine

Molekularverbindung von p-Toluidin mit Trichlormethyldiketo-R-penten hin.

Ein näheres Studium dieser Verbindungen würde mich zu weit von meiner Aufgabe fortgeführt haben, und habe ich denselben keine weitere Aufmerksamkeit geschenkt.

Überführung der Amide, Anilide und Toluilide in Imido-keto-R-pentene.

Wie ich in der Einleitung schon angeführt habe, lässt sich die Darstellung der Imide stets auf die gleiche Weise ohne Schwierigkeit aus den betreffenden Amiden, Aniliden und Toluiliden durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure bewerkstelligen, so dass ich mich mit der Anführung der allgemeinen Methode zur Darstellung derselben begnügen kann.

Die Amide, Anilide resp. Toluilide wurden in conc. Schwefelsäure suspendiert und drei bis vier Stunden auf dem Wasserbade bei 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die braun gefärbten Lösungen auf Eis gegossen, wobei sich die Imide als leicht fest werdende Öle abscheiden. Dieselben wurden abfiltriert, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert und so in hinreichender Reinheit erhalten.

Die Ausbeute ist im allgemeinen eine gute, nur bei dem Phenylimid

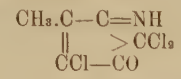
$$\begin{array}{l} CCl—C{=}NC_6H_5 \\ \| \quad >CO \\ CCl—CCl_2 \end{array}$$

wird dieselbe durch Entstehung eines Nebenproduktes sehr beeinträchtigt.

Das aus dem Amid $CCl_2H—CO—CCl=CCl—CONH_2$ von *Zincke* und *Fuchs* [1]) mittelst conc. Schwefelsäure dargestellte Imid ist von denselben in seinen Eigenschaften und Verhalten, namentlich Chlor gegenüber schon näher beschrieben worden, und verweise ich zur genaueren Orientierung auf deren Abhandlung.

1) Berichte XXVI 1675.

Ebenso hat auch das Imid



welches *Zincke* und *A. v. d. Linde* [1]) aus der Säure

$$CCl_3—CO—CCl=C(CH_3)—CCl_2—COOH$$

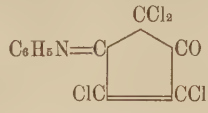
durch Einwirkung von Ammoniak erhielten, schon eine genauere Untersuchung in dieser Richtung erfahren. Es stand hier nur noch die Darstellung dieses Imids aus dem Amid

$$CCl_2H—CO—CCl=C(CH_3)—CONH_2$$

durch Entziehung von Wasser aus. Dieselbe gelingt ohne die geringste Schwierigkeit auf die oben angegebene Weise. Das so dargestellte Trichlorimidoketo-Methyl-R-penten stimmt in seinem Schmelzpunkt und allen seinen Eigenschaften mit dem von *Zincke* beschriebenen überein.

Wie die verschiedenen homologen Imide unter sich eine grosse Ähnlichkeit zeigen, so auch die Phenyl- und Tolylimide, doch unterscheiden sich diese von jenen durch ihre weit grössere Beständigkeit. Während bei den Imiden eine Spaltung des Ringes durch Erhitzen mit conc. Salzsäure und Bildung der zugehörigen Säure sich stets ermöglichen liess, war dies bei den Phenyl- und Tolylimiden auf keine Weise zu erreichen. Wie ich in der Einleitung gezeigt habe, wird dieser Unterschied wahrscheinlich in einer verschiedenen Constitution dieser Verbindungen zu suchen sein.

Tetrachlorphenylimidoketo-R-penten.



Dieses Phenylimid krystallisiert aus Alkohol in schönen, blättrigen Kystallen, die einen Schmelzpunkt von 118° besitzen.

1) Berichte XXVI 323.

Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin. Von Natronlauge wird es weder in der Kälte noch in der Wärme angegriffen, auch gegen conc. Salzsäure zeigte es sich beständig, eine Spaltung war nicht zu ermöglichen. Chlor führt es unter Spaltung des Ringes in das Chlorimid über.

Die Analyse ergab folgendes Resultat [1])

0,2012 gr Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,3107 gr CO_2 und 0,0372 gr H_2O

0,2632 gr Substanz gaben nach *Messinger* auf nassem Wege verbrannt 0,4123 gr CO_2

0,1151 gr Substanz gaben 0,2145 gr AgCl

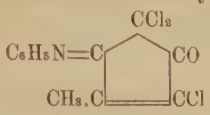
0,2136 gr „ „ 9,5 cbc Stickstoff bei 17° und 743 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
$C_{11} = 132{,}033$	42,74	42,12	42,73
$H_5 = 5{,}040$	1,63	2,06	—
$Cl_4 = 141{,}800$	45,91	46,07	—
$N = 14{,}041$	4,54	5,15	—
$O = 16{,}000$	5,18	—	—
Mgw. 308,914	100,00		

Die Ausbeute wird hier sehr beeinträchtigt durch eine nebenher entstehende Sulfosäure. Dieselbe konnte aus der schwefelsauren Lösung durch Neutralisation mit Natronlauge abgeschieden werden. Abfiltriert und aus 50% Essigsäure umkrystallisiert, wurde dieselbe in kleinen weissen Nadeln erhalten, die in den üblichen Lösungsmittel unlöslich sind. Eine Probe auf Stickstoff zeigte, dass derselbe nicht vorhanden. Einen Schmelzpunkt besitzt diese Sulfosäure nicht, auf dem Platinblech verbrannte sie ohne zu schmelzen. Sie ist den verschiedensten Reagentien gegenüber beständig, ihre nähere Untersuchung habe ich nicht begonnen.

1) Die Verbrennungen im Schiffchen und mit Kupferoxyd gemischt gaben viel zu niedrige Resultate.

Trichlorphenylimido-Methylketo-R-penten



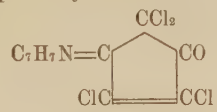
Krystallisiert, wie das vorige in kleinen blättrigen Krystallen, am besten aus Benzin. Der Schmelpunkt ist 110°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, schwerer in Eisessig und Benzin. Auch dieses Phenylimid ist gegen Natronlauge und conc. Salzsäure beständig. Chlor wird unter Spaltung des Ringes addiert.

Die Analyse ergab [1]).

Aus 0,1903 gr Substanz 0,3499 gr CO_2 und 0,0526 gr H_2O
0,1762 gr „ 0,2635 gr AgCl

		Berechnet:	Gefunden:
C_{12}	= 144,036	49,92	50,15
H_8	= 8,064	2,79	3,09
Cl_3	= 106,350	36,86	36,97
N	= 14,041	4,88	—
O	= 16,000	5,55	—
Mgw.	288,491	100,00	

Tetrachlor-p-tolylimidoketo-R-penten.



Auch dieses Tolylimid ist ein schön krystallisierender Körper, aus Benzol-Benzin wurde es in prismatisch derben Nadeln erhalten mit einem Schmelzpunkt von 137—139°. In seinem Verhalten stimmt es ganz mit den obigen Phenylimiden überein, besitzt also dieselbe Beständigkeit Natronlauge und conc. Salzsäure gegenüber, wie jene.

1) Die Chlorbestimmung musste hier, wie bei den folgenden Verbindungen durch Glühen mit Kalk ausgeführt werden, nach *Carius* wurden stets zu niedrige Resultate erhalten.

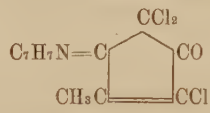
Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Methylalkohol, schwerer in Benzin und Eisessig.

Die Analyse ergab:

0,1585 gr Substanz lieferten 0,2592 gr CO_2 und 0,0366 gr H_2O
0,1660 gr „ „ 0,2921 gr AgCl
0,4632 gr „ „ 19,4 cbc Stickstoff bei 15° und 752 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
$C_{12} = 144{,}036$	44,60	44,61
$H_7 = 7{,}056$	2,18	2,58
$Cl_4 = 141{,}800$	43,92	43,51
$N = 14{,}041$	4,35	4,85
$O = 16{,}000$	4,95	—
Mgw. 322,933	100,00	

Trichlor-p-Tolylimidoketo-Methyl-R-penten.



Wie die Darstellungsmethode, so ist auch das Verhalten dieses Tolylimids analog dem der oben angeführten Phenylimide. Es krystallisiert aus Alkohol in schönen, langen, klaren Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 104—105° zeigen. Eine Chlorbestimmung, welche mir ausreichend schien, ergab:

0,1786 gr Substanz lieferten 0,2537 gr AgCl
gefunden: 35,12 Cl, berechnet: 35,15 Cl.

Einwirkung von Chlor auf die Phenyl- und Tolylimidoketo-R-pentene.

Die Phenyl- und Tolylimide besitzen in gleichem Masse die Fähigkeit Chlor zu addieren, wie die aus den Amiden dargestellten Imide. Während aber die aus den letztern dargestellten Chlorimide sich durch ihre leichte Überführbarkeit in die Amide und die Spaltung dieser in die zugehörigen Acrylsäuren ohne weiteres als Spaltungsprodukte der R-pentene

erkennen lassen, bietet die Richtigstellung der Constitution der Phenyl- und Tolylchlorimide weit grössere Schwierigkeit. Auch diese reagieren mit Natronlauge, doch bilden sich hier nicht die entsprechenden Anilide und Toluilide, sondern Oxyverbindungen, die ich bisher in keiner Weise in einfachere Körper zerlegen konnte (vergleiche die Einleitung).

Was die Darstellung der Phenyl- und Tolylchlorimide betrifft, so ist dieselbe für alle die gleiche, die Imide wurden in der 10fachen Menge Eisessig gelöst, und Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Die Absorbtion ging unter Erwärmung vor sich, und beim Erkalten der Lösungen krystallisierten die Chlorimide in schönen Formen aus.

Meine Untersuchungen erstreckten sich zunächst auf das Phenylchlorimid

$$CCl_3—CO—CCl=CCl—C(Cl)=NC_6H_5$$

und soll die Darstellung desselben und sein Verhalten im Folgenden näher beschrieben werden.

Phenylchlorimid [1]) $CCl_3—CO—CCl=CCl—C(Cl)=NC_6H_5$?

Zur Darstellung dieses Chlorimids wurde das Phenylimid $C_{11}H_5Cl_4NO$ in der 10fachen Menge Eisessig gelöst, und in der Kälte Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Die Addition des Chlor findet unter Erwärmung statt, beim Erkalten der Lösung schied sich das Chlorimid in schönen, klaren Krystallen ab und wurde durch Abdunsten des Eisessigs in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

Aus Alkohol umkrystallisiert zeigen die Krystalle einen Schmelzpunkt von 144,5°.

---

1) Ob diese Formeln richtig sind, erscheint im Hinblick auf das Verhalten der betreffenden Verbindungen fraglich, es könnten hier auch Pyridonderivate vorliegen, wie dieses bereits in der Einleitung dargelegt worden ist. Die hier gebrauchten Formeln bringen diese Verbindungen in Übereinstimmung mit den einfachen Imiden.

Die Analyse ergab:

0,2031 gr Substanz lieferten 0,2062 gr CO_2 und 0,0290 gr H_2O.
0,1451 gr „ „ 0,3287 gr AgCl

	Berechnet für $C_{11}H_5Cl_6NO$:	Gefunden:
C_{11} = 132,033	34,76	34,94
H_5 = 5,040	1,32	1,60
Cl_6 = 212,700	56,01	56,02
N = 14,041	3,70	—
O = 16,000	4,21	—
Mgw. 379,814	100,00	

Einwirkung von Ammoniak. *Zincke* und *Fuchs* [1]) konnten aus dem Imidchlorid

$$CCl_3H—CO—CCl=CH—C\overset{Cl}{=}NH$$

durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak das Amidin

$$CCl_3H—CO—CCl=CH—C\overset{NH_2}{=}NH$$

darstellen, und da es anzunehmen war, dass das obige Phenylchlorimid in gleicher Weise mit Ammoniak reagieren würde, machte ich verschiedene Versuche zur Darstellung dieses Amidins.

Mit alkoholischem Ammoniak war weder in der Kälte noch in der Wärme eine Einwirkung zu erzielen; selbst bei längerer Einwirkung im geschlossenen Rohr bei 100° war eine Veränderung nicht zu konstatieren. Bei höherer Temperatur trat vollständige Zersetzung ein. Auch verschiedene andere Versuche mit wässrigem Ammoniak blieben resultatlos.

Einwirkung von Natronlauge.

Bildung einer Oxyverbindung. $C_{11}H_6Cl_5NO_2$.

In der Erwartung aus dem Phenylchlorimid durch Einwirkung von Natronlauge das Anilid

$$CCl_3—CO—CCl=CCl—CONHC_6H_5$$

oder die Säure $CCl_3—CO—CCl=CCl—COOH$ zu erhalten, be-

1) Berichte XXVI 1669.

handelte ich dasselbe mit Natronlauge. Das Phenylchlorimid wurde in Alkohol gelöst, und unter Kühlung so lange Natronlauge zugesetzt bis kein Niederschlag mehr erfolgte, dann wurde mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure das entstandene Produkt ausgefällt. Dasselbe wurde abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert, woraus es in schönen, schwach gelb gefärbten, derben Krystallen erhalten wurde, die bei 90—91° schmolzen.

Es ist leicht löslich in Äther, Benzol, Benzin und Eisessig, schwerer in Alkohol.

Die Analyse ergab:

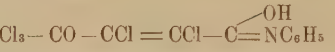
0,2196 gr Substanz lieferten 0,2995 gr CO_2 und 0,0350 gr H_2O
0,2036 gr „ „ auf nassem Wege nach *Messinger* verbrannt, 0,2765 gr CO_2
0,1598 gr Substanz lieferte 0,3191 gr AgCl
0,4638 gr „ „ 19,0 cbc N bei 13,5° und 742 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_6Cl_5NO_2$:		Gefunden:	
C_{11} = 132,033	36,53	37,20	37,04
H_6 = 6,048	1,67	1,78	—
Cl_5 = 177,250	49,05	49,37	
N = 14,041	3,90	4,71	
O = 32,000	8,35	—	
Mgw. 361,372	100,00		

Obwohl ich die verschiedenen Bestimmungen mit möglichster Sorgfalt verschiedentlich wiederholte, konnte ich keine besseren Zahlen erhalten. Es ist mir einstweilen unklar, wo ich diese Fehler zu suchen habe. Dass der Verbindung obige empirische Zusammensetzung zukommen muss, beweisen einerseits die homologen Verbindungen durch ihre Analysen, andererseits die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid.

Die beschriebene Verbindung stimmt in der procentischen Zusammensetzung mit dem gesuchten Anilid überein, aber die Krystalle an sich, ihr Schmelzpunkt und ihr Verhalten beweisen, dass hier eine, diesem isomere Verbindung vorliegt. Wie ich an der Einleitung schon erwähnt habe, lässt sich eine solche am einfachsten durch den Ersatz eines Chloratomes durch die Hydroxylgruppe verstehen, wodurch ein Oximid entsteht.

Diesem Phenyloximid würde darnach folgende Constitution zukommen:



Die Hydroxylgruppe konnte ich durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid nachweisen, die beide chlorirend wirkten unter Rückbildung des Phenylchlorimids.

Die Reaktion mit Phosphorpentachlorid wurde in der Weise vorgenommen, dass das Oxyphenylimid im Reagenzrohr im Überschuss mit Phosphorpentachlorid versetzt und vorsichtig unter dem Abzuge solange erwärmt wurde, bis die ganze Masse flüssig geworden. Dann wurde langsam in Wasser gegossen, die ungelöst bleibende Masse abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Schöne prismatische Krystalle mit dem Schmelzpunkt 144,5°.

Wie der Schmelzpunkt, so bewies auch eine Chlorbestimmung die Identität mit obigem Phenylchlorimid.

0,1393 gr Substanz gaben 0,3135 gr AgCl entsprechend 55,64 Cl, berechnet 56,01 Cl.

Interessant ist die Einwirkung von Acetylchlorid auf dieses Phenyloxymid, wodurch ich den Acetylester darzustellen gedachte. In der Kälte wirkte dasselbe nicht auf das Oximid ein, nach 3—4 stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° aber war eine Einwirkung erfolgt. Nach dem Abdunsten des Acetylchlorids blieben weisse Krystalle zurück, die aus Alkohol umkrystallisiert, sich ebenfalls mit dem Phenylchlorimid identisch zeigten.

Der Schmelzpunkt war 144.5°. Das Acetylchlorid hat hiernach chlorirend gewirkt unter Bildung von Phenylchlorimid und Essigsäure, ein Beweis, dass eine Hydroxylgruppe vorhanden sein muss. Eine Chlorbestimmung ergab:

0,1498 gr Subtanz gaben 0,3393 AgCl, entsprechend 56,00 % Cl, berechnet 56,01 % Cl.

Um eventuell doch zu einem Ester dieses Phenyloxymids zu gelangen, machte ich noch verschiedene Versuche, sowohl mit

Essigsäureanhydrid allein, als auch mit Anwendung von wasserfreiem Natriumacetat, allein es war auf diese Weise kein Erfolg zu erreichen. Ich machte nun noch den Versuch den Methylester darzustellen. Das Phenyloxymid wurde in Methylalkohol gelöst und zur Bildung des Natriumsalzes mit Natriummethylat versetzt und dann mit Jodmethyl einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Auch dieser Versuch blieb resultatlos, nach Abdunsten des Jodmethyls und des Alkohols blieb das unveränderte Phenyloxymid zurück.

Nach diesen Versuchen scheint eine Esterificirung nur schwer möglich zu sein, doch dürfte das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe ausser Zweifel sein. Das Phenyloximid besitzt grosse Beständigkeit, eine Spaltung konnte mit den gebräuchlichen Reagentien nicht erreicht werden.

Es ist leicht löslich in kohlensaurem Natron, in Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz ölig ab, geht aber beim Verdünnen in Lösung. Conc. Salzsäure wirkte selbst bei höherer Temperatur nicht ein, auch gegen conc. Schwefelsäure erwies es sich beständig.

Mit conc. Salpetersäure reagiert es unter Bildung eines leicht fest werdenden, schön gelb krystallisirenden Körpers, freies Chlor wirkt unter Wärmeentwickelung und Salzsäureabspaltung.

Einwirkung von Chlor auf Phenyloximid.

Da die Einwirkung von Chlor auf das Phenyloximid zu einem neuen, schön krystallisirenden Körper führte, so untersuchte ich diese Reaktion etwas näher. Das Oximid wurde in Eisessig suspendiert und Chlor eingeleitet. Unter starker Erwärmung und Salzsäureentwickelung löste sich das Oximid und beim Erkalten fiel eine gut krystallisierte Substanz aus, die aus Alkohol umkrystallisiert in klaren Nadeln mit dem Schmelzp. 136° erhalten wurde. Dieselben sind leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol, Eisessig und Benzin. Conc. Natronlauge und kohlensaures Natron scheiden das Natriumsalz ölig aus, das beim Verdünnen mit Wasser klar in Lösung geht.

Salzsäure scheidet aus diesen Lösungen die unveränderte Substanz wieder aus. Selbst längeres Kochen mit conc. Natronlauge vermag die Substanz nicht zu zersetzen. Ferner erwies es sich beständig gegen conc. Salzsäure und Schwefelsäure, Zinnchlorür, Chlorkalklösung, Anilin und Acetylchlorid. Eine Probe auf Stickstoff zeigte, dass derselbe noch vorhanden war.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1607 gr Substanz gaben 0,1838 gr CO_2 und 0,0150 gr H_2O
0,1464 gr „ „ 0,3385 gr AgCl
0,2356 gr „ „ 6,8 cbc Stickstoff bei 17,5° und 752 mm Druck.

Danach sind 2 Atome Chlor eingetreten an Stelle von 2 Atomen Wasserstoff, die Analyse stimmt auf die Formel: $C_{11}H_4Cl_7NO_2$

	Berechnet für $C_{11}H_4Cl_7NO_2$:		Gefunden:
C_{11}	= 132,033	30,69	31,20
H_4	= 4,032	0,94	1,04
Cl_7	= 248,171	57,68	57,17
N	= 14,041	3,26	3,30
O_2	= 32,000	7,44	—
Mgw.	430,277	100,01	

Ist die für das Phenyloximid gegebene Formel die richtige, so müssen die beiden Chloratome in das Phenyl eingetreten sein (vergl. im übrigen die Einleitung).

Das Verhalten des Phenylchlorimids lies es wünschen, auch das Verhalten der übrigen Imide in dieser Richtung zu prüfen. Ich stellte deshalb die analogen Reaktionen mit denselben an und konnte mich von der Gültigkeit derselben auch bei diesen überzeugen. Die Chlorimide liessen sich, wie oben erwähnt, alle auf dieselbe Weise herstellen, und wird deshalb die kurze Anführung derselben genügen.

Tolylchlorimid $CCl_3—CO—CCl=CCl—C(Cl)=NC_6H_4CH_3$?

Dasselbe wurde durch Einleiten von Chlor in die eisessigsaure Lösung des Tolylimids gewonnen. Als Alkohol umkrystallisiert wurde es in schönen, klaren Prismen erhalten. Schmelzpunkt 147°.

Analyse:

0,1602 gr Substanz gaben 0,3476 gr AgCl
0,5770 gr „ „ 18,8 cbc Stickstoff bei 17,5° und 752 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 53,91	Cl = 53,65
N = 3,56	N = 3,72

Durch Einwirkung von Alkali geht es in das

Tolyloximid $CCl_3—CO—CCl=CCl—C(OH)=NC_6H_4CH_3$?

über. Zur Darstellung desselben wurde das Tolylchlorimid in Alkohol gelöst und in der Kälte mit Natronlauge versetzt. Die Einwirkung ging ziemlich langsam vor sich, man liess dieselbe so lange dauern, bis sich alles Chlorimid gelöst hatte; dann wurde verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Das gebildete Oximid schied sich ölig aus, wurde aber nach einiger Zeit fest. Aus Alkohol umkrystallisiert schöne, helle Nadeln. Schmelzp. 96°.

Analyse:

0,1374 gr Substanz gaben 0,1931 gr CO_2 und 0,0290 gr H_2O.
0,1462 gr „ „ 0,2765 gr AgCl

		Berechnet:	Gefunden:
C_{12}	= 144,036	38,36	38,34
H_8	= 8,064	2,14	2,36
Cl_5	= 177,250	47,22	47,03
N	= 14,041	3,75	—
O_2	= 32,000	8,53	—
Mgw.	375,391	100,00	

Gegen Natronlauge verhält es sich in der Kälte indifferent, in der Wärme trat Zersetzung unter Isonitrilbildung ein. Durch Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid wird auch hier das Tolylchlorimid regeneriert. Gegen conc. Schwefelsäure ist es in der Kälte beständig, in der Wärme tritt Zersetzung unter Gelbfärbung ein. Mit Chlor reagiert es in eisessigsaurer Lösung, wie das Phenyloximid unter Erwärmung und Salzsäureentwickelung. Nach Abdunsten des Eisessigs blieb ein Öl zurück, das erst durch mehrtägige Berührung mit Methylalkohol fest wurde. Aus

Benzin umkrystallisiert kleine weisse Blättchen, dieselben schmelzen bei 145—150° unter Zersetzung. Ebenso ist die Einwirkung von conc. Salpetersäure dieselbe, wie bei dem Phenyloximid, es wird eine schöne, gelb krystallisierende Nitroverbindung erzeugt.

Phenylchlorimid $CCl_3—CO—CCl=C(CH_3)—C(Cl)=NC_6H_5$?

Auch die Darstellung dieses Phenylchlorimids ging ohne Schwierigkeit von statten. Die eisessigsaure Lösung des Phenylimids $C_{12}H_8Cl_3NO$ wurde mit Chlor gesättigt, der Eisessig abziehen lassen, und die zurückbleibenden Krystalle aus Eisessig durch Verdünnen mit Wasser umkrystallisiert. Prismatisch helle Krystalle mit dem Schmelzpunkt 96°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Benzin, Chloroform und Aceton, schwerer in Methylalkohol und Eisessig. Gegen Natronlauge ist es in der Kälte und Wärme ziemlich beständig.

Analyse:

0,1578 gr Substanz gaben nach *Messinger* auf nassem Wege verbrannt 0,2323 gr CO_2

0,1468 gr Substanz gaben mit Kupferoxyd gemischt: 0,2155 gr CO_2 und 0,0384 gr H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C = 40,08	C = 40,16 40,04
H = 2,15	H = — 2,92

Die alkoholische Lösung dieses Phenylchlorimids reagierte leicht mit Natronlauge unter Bildung des entsprechenden

Phenyloximid $CCl_3—CO—CCl=C(CH_3)—C(OH)=NC_6H_5$

Zur Darstellung desselben wurde das Phenylchlorimid in Alkokol gelöst, und so lange tropfenweise Natronlauge zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand, und auch Wasser keine Trübung mehr hervorbrachte. Die Bildung des Oximids ging unter schwacher Erwärmung und schwachem Geruch nach Isonitril vor sich. Dasselbe wurde mit Salzsäure ausgefällt und aus

Alkohol umkrystallisiert in kleinen Krystallen erhalten. Schmelzpunkt 96°.

Eine Chlorbestimmung ergab aus

0,1465 gr Substanz 0,2456 gr AgCl, entsprechend: 41,45 % Cl,
berechnet: 41,59 % Cl.

Auch dieses Phenyloximid reagiert mit Chlor. Es wurde in Eisessig gelöst und Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Unter Erwärmung trat Salzsäureentwickelung ein und beim Erkalten schieden sich klare, reine Krystalle ab, mit einem Schmelzpunkt von 136,5°.

Tolylchlorimid $CCl_3—CO-CCl=C(CH_3)—C(Cl)=NC_6H_4CH_3$?

Dieses Tolylchlorimid schied sich aus der mit Chlor gesättigten, eisessigsauren Lösung des Trichlortolylimidoketo-Methyl-R-pentens in schönen Krystallen ab. Schmelzpunkt 158—159°.

In alkoholischer Lösung mit Natronlauge versetzt, geht es in das Oximid über.

Eine Chlorbestimmung lieferte aus

0,1426 gr Substanz 0,2746 gr AgCl, entsprechend 47,61 % Cl,
berechnet 47,47 % Cl.

Tolyloximid $CCl_3—CO—CCl=C(CH_3)—C(OH)=NC_6H_4CH_3$?

Das obige Tolylchlorimid wurde in Methylalkohol gelöst und so lange concentr. methylalkolische Natronlauge zufliessen lassen, bis auf Zusatz von Wasser kein Niederschlag mehr entstand. Dann wurde mit Wasser verdünnt, und mit Salzsäure das Tolyloximid ausgefällt. Es ist ein leicht fest werdendes Öl, das aus Alkohol umkrystallisiert in schwach gelb gefärbten, derben Krystallen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 106°.

Analyse:

0,1635 gr Substanz gaben 0,2610 gr CO_2 und 0,0480 gr H_2O.
0,1543 gr „ „ 0,2503 gr AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{11}Cl_4NO_2$:		Gefunden:
C_{13} = 156,039	43,96	43,54
H_{11} = 11,088	3,12	3,28
Cl_4 = 141,800	39,95	40,11
N = 14,041	3,95	—
O_2 = 32,000	9,02	—
Mgw. 354,968	100,00	

Auch dieses Tolyloximid reagiert mit Chlor unter Salzsäureabspaltung.

Vorstehende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Th. Zincke,

unter dessen Leitung dieselbe entstand, für das rege Interesse, das er derselben entgegengebracht, sowie für seine stets bereite Unterstützung mit Rat und That meinen besten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Carl Friedrich von der Linde, evangelischer Confession, wurde am 14. Juli 1871 zu Crefeld als Sohn des Fabrikbesitzers Carl Friedrich von der Linde geboren.

Von meinem siebenten Lebensjahre an besuchte ich das Gymnasium zu Crefeld und verliess dasselbe Ostern 1889, um mich ein halbes Jahr der praktischen Färberei zu widmen. Hier wurde in mir der Entschluss zum Studium der Chemie reif. Ich besuchte deshalb vom Wintersemester 1889 bis Ostern 1891 die Kgl. Färbereischule zu Crefeld und bezog hierauf die Universität München. Vom Sommersemester 1893 bis Herbst 1894 war ich in Marburg immatrikulirt und bestand daselbst am 4. Februar 1895 das Examen rigorosum.